Studien über 3.5-Dibromanthranilsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Eduard Kopetschni

aus Wien.

Tag der Promotion: 13. April 1910.

38

Referenten:

Prof. Dr. **Gabriel.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Druck von Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 29.

Meinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0139

Einleitung.

Chlorierte, besonders aber bromierte Indigos haben in neuerer Zeit sehr an Interesse gewonnen, da sie in ihrer Nuance und Widerstandsfähigkeit manche Vorzüge vor dem gewöhnlichen Indigo aufweisen. Bei den in zahlreichen Patenten beschriebenen Verfahren zur Herstellung bromierter Indigos wird meist der in indifferenten Lösungsmitteln, wie Eisessig, Nitrobenzol, Dichlorbenzol suspendierte Indigo mit Brom behandelt. Es gelang auf diese Weise Mono- bis Pentabromsubstitutionsprodukte des Indigo darzustellen. Naturgemäß erhält man nach diesen Verfahren keine einheitlichen Produkte, sondern schwer trennbare Gemische verschieden substituierter Indigos, deren Konstitution zumeist nicht bestimmt wurde.

Auf Anregung von Herrn Prof. Ullmann unternahm ich daher das Studium der 3.5-Dibromanthranilsäure, um neben einer Anzahl anderer Derivate den entsprechenden Tetrabromindigo synthetisch darzustellen.

In erster Linie suchte ich eine geeignete Darstellungsmethode der 3.5-Dibromanthranilsäure zu finden.

Diese Säure wurde synthetisch zuerst von Hübner[1] durch Nitrierung und nachträgliche Reduktion von 3.5-Dibrombenzoesäure dargestellt. Er fand als Schmelzpunkt der mehrfach über das Ba-Salz gereinigten Säure 225°.

Beim Bromieren von Isatosäure erhielt Dorsch[2] eine

1. A. 222, 175 (1883).
2. J. pr. [2] 33, 46 (1886).

bei 226—228° schmelzende Dibromanthranilsäure, die er als identisch mit der vorher von Wachendorff und Greiff dargestellten Säure ansah.

Wachendorff[3] gewann diese Säure beim Bromieren von o-Nitrotoluol, hielt sie jedoch für ein Bromsubstitutionsprodukt des o-Nitrotoluols, bis Greiff[4] zeigte, daß es sich hier um eine bei 225° schmelzende Dibromanthranilsäure handelt, die er als die von Hübner[5] dargestellte p-m-Dibromanthranilsäure ansah. Erst Friedländer und Laske[6] wiesen nach, daß hier eine 3.5-Dibromanthranilsäure vorliegt.

Aus Diphenylguanidindi-o-carbonsäure erhielt König[7] beim Bromieren neben Benzoylenharnstoff eine bei 227° schmelzende Dibromanthranilsäure, die er als p-m-Säure bezeichnete.

Ferner erhielten Bamberger und Demuth[8] beim Kochen von Dibrom-o-azidobenzaldehyd eine zwischen 235 und 236° schmelzende Dibromanthranilsäure, deren Konstitution sie nicht angeben.

Endlich versuchten M. T. Bogert und W. F. Hand[9] Anthranilsäure zu bromieren, erhielten hierbei aber nur s-Tribromanilin. Durch Einwirkung von nascierendem Brom[10] auf Anthranilsäure, die in viel verdünnter Salzsäure gelöst war, gewannen sie jedoch neben s-Tribromanilin eine Dibromanthranilsäure. Sie erkannten dieselbe als 3.5-Säure und fanden als Schmelzpunkt 235—235,5° cor.

Dieselbe Säure erhielten Rosanoff und Prager[11] auch

---

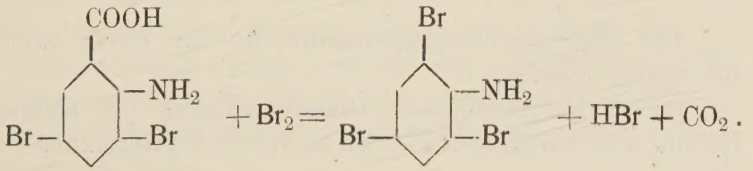
3. A. 185, 280 (1877).
4. B. 13, 288 (1880).
5. A. 222, 189 (1883).
6. Monatshefte f. Chem. 28, 987 (1907).
7. J. pr. [2] 69, 36 (1904).
8. B. 34, 1329 (1901).
9. Journ. Am. Chem. Soc. 25, 935 (1903).
10. Aehnlich der Darstellung von Dibromsulfanilsäure; A. 253, 269 (1889).
11. Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1895 (1908).

durch direkte Bromierung der in Eisessig gelösten Anthranilsäure. Als Schmelzpunkt geben sie 225° an.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß alle hier angeführten Säuren 3.5-Dibromanthranilsäure darstellen. Von den Methoden schien mir zunächst die Wachendorffsche zur Darstellung größerer Mengen der Säure am geeignetsten. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure ist nach sorgfältiger Reinigung 235,5° cor. und nicht 225°, wie Wachendorff und Greiff angeben.

Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren nicht zufriedenstellend waren, wurde versucht, Anthranilsäure zu bromieren. Es zeigte sich, daß man bei Einwirkung von Bromwasser auf eine wässerige Lösung von salzsaurer Anthranilsäure, oder besser beim Einleiten berechneter Mengen Bromdampf, in guter Ausbeute 3.5-Dibromanthranilsäure neben s-Tribromanilin erhält. Die oben erwähnte Anwendung von nascierendem Brom ist also überflüssig.

Die gewonnene Säure schmilzt bei 235—235,5° cor. und ist identisch mit der aus o-Nitrotoluol erhaltenen. Neben derselben bildete sich bei der Bromierung in wechselnden Mengen stets s-Tribromanilin. Die Vermutung lag nahe, daß letzteres erst sekundär aus zuerst gebildeter Dibromanthranilsäure entstanden sei. Tatsächlich ging Dibromanthranilsäure bei Behandlung mit überschüssigem Bromwasser quantitativ in s-Tribromanilin über, ein Versuch, der übrigens die Konstitution als 3.5-Säure bestätigt:

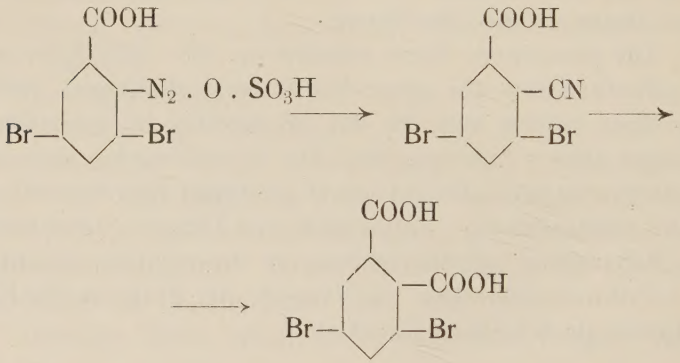


Durch Diazotierung der Dibromanthranilsäure erhielt ich eine gelbe Diazoniumlösung, die sich durch große

Beständigkeit auszeichnete. Beim Kochen zersetzte sie sich nur langsam unter Abscheidung von roten Produkten, aus denen eine Dibromsalicylsäure nicht isoliert werden konnte.

Sehr glatt verlief hingegen der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff unter Bildung von 3.5-Dibrombenzoesäure beim Kochen der Diazoniumlösung mit Alkohol.

Ebenso gelang die Darstellung der noch unbekannten 3.5-Dibromphtalsäure durch Umsetzung der Diazoverbindung mit Kaliumkupfercyanür. Analog der Umsetzung diazotierter Anthranilsäure[12] mit Kupfercyanür wäre hier die Bildung von 3.5-Dibromphtalimid zu erwarten gewesen. Doch wurde bei keinem Versuche die Abscheidung eines stickstoffhaltigen Produktes beobachtet, vielmehr wurde das intermediär gebildete Nitril schon während der Reaktion zu 3.5-Dibromphtalsäure verseift:

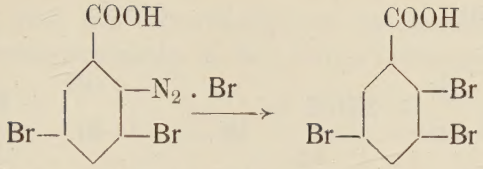


Die erhaltene Dibromphtalsäure ist eine starke Säure, die Kongo bläut.

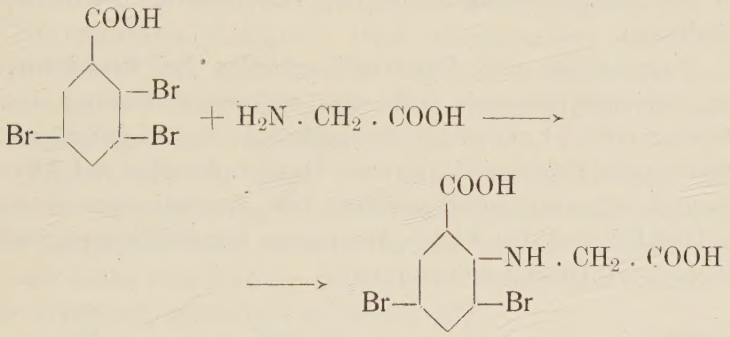
Durch Umsetzung der Diazoniumlösung mit Kupferbromür nach Sandmeyer kam ich zu der 2.3.5-Tribrombenzoesäure:

---

12. B. 18, 1499 (1885) u. 19, 1478 (1886).



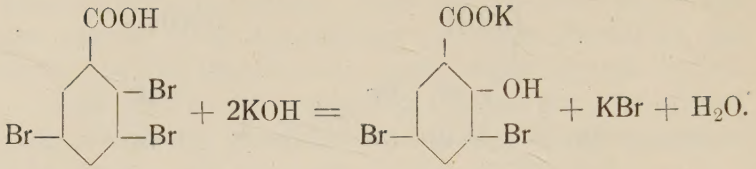
In dieser Säure mußte das o-ständige Bromatom sehr beweglich sein[13]. Analog der Darstellung von Phenylglycincarbonsäure aus o-Chlorbenzoesäure und Glykokoll[14] versuchte ich daher obige Tribrombenzoesäure in 3.5-Dibromphenylglycincarbonsäure überzuführen:



Tribrombenzoesaures Kali wurde mit Glykokoll in wässeriger Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat, unter Zusatz von etwas Kupfer[15] zum Sieden erhitzt. Die Reaktion verlief hierbei nur zum geringsten Teil im gewünschten Sinne, als Hauptprodukt bildete sich 3.5-Dibromsalicylsäure. Durch den Einfluß der vorhandenen sauren Gruppen ist also das o-Bromatom der Tribrombenzoesäure bereits so labil geworden, daß es schon beim Kochen mit Alkalicarbonatlösung gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:

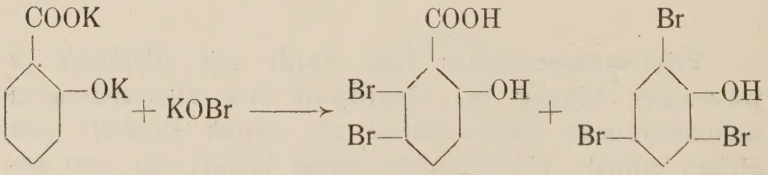
---

13. B. 22, 3281 (1889); 23, 3440 (1890).
14. D. R. P. 142 507 u. 143 902.
15. Ullmann A. 355, 312 (1907).



Der Schmelzpunkt der erhaltenen 3.5-Dibromsalicylsäure lag bei 227—228° cor., also ungefähr 5° höher, als in der Literatur für diese Säure angegeben. Zum Vergleich wurde daher in Eisessig gelöste Salicylsäure bromiert und die erhaltene Säure[16] sorgfältig gereinigt. Sie erwies sich dann als vollkommen identisch mit der aus Tribrombenzoesäure erhaltenen.

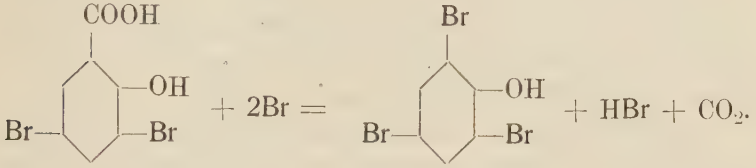
Lassar-Cohn und Schultze[17] erhielten bei Einwirkung von Kaliumhypobromit auf eine wässerige Lösung von Dikaliumsalicylat neben s-Tribromphenol eine bei 227,5° cor. schmelzende Dibromsalicylsäure. Da sich dieselbe mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern ließ, bezeichneten sie sie im Hinblick auf das Victor Meyersche Esterifikationsgesetz als eine 5.6-Dibromsalicylsäure:



Die Bildung von symmetrischem Tribromphenol neben einer 5.6-Dibromsalicylsäure war mir auffallend und ich vermutete, daß analog der Bildung des s-Tribromanilins aus 3.5-Dibromanthranilsäure auch das s-Tribromphenol erst durch weitere Einwirkung von Brom auf primär gebildete 3.5-Dibromsalicylsäure entstand. Ein diesbezüglicher Ver-

16. B. 17, 2728 (1884).
17. B. 38, 3294 (1905).

such zeigte, daß bei Einwirkung von nascierendem Brom auf 3.5-Dibromsalicylsäure in der Tat s-Tribromphenol gebildet wird:



Es ist nun nicht anzunehmen, daß Salicylsäure bei der Bromierung direkt ohne Bildung von Zwischenprodukten in s-Tribromphenol übergeht. Dem widersprechen schon die von Lassar-Cohn und Schultze erzielten wechselnden Ausbeuten an s-Tribromphenol, die umso größer wurden, je mehr Bromierungsmittel angewandt wurde[18].

Andrerseits ist aber aus der von Lassar-Cohn und Schultze angegebenen 5.6-Dibromsalicylsäure die Bildung von s-Tribromphenol nicht erklärlich, so daß also die von Lassar-Cohn und Schultze angegebene Konstitution der Säure als irrtümlich bezeichnet werden muß.

Vielmehr bildet sich sowohl beim Bromieren der in Eisessig gelösten Salicylsäure, als auch beim Behandeln letzterer mit Kaliumhypobromit die bekannte 3.5-Dibromsalicylsäure.

Lassar-Cohn und Schultze stützten sich bei Annahme der Konstitution vornehmlich auf das Victor-Meyersche Esterifikationsgesetz. Dieses ist folglich auf Oxybenzoesäuren nicht ausnahmslos anwendbar, worauf übrigens bereits Victor Meyer aufmerksam gemacht hat[19].

Endlich versuchte ich die Dibromanthranilsäure in alkalischer Lösung mit Bromessigsäure zu 3.5-Dibromphenyl-

---

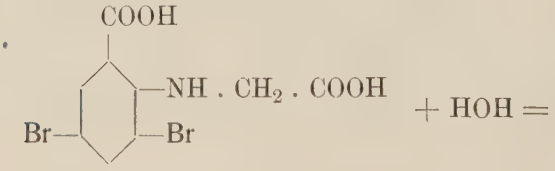
18. So erhielten sie bei Anwendung von 1 Mol. Kaliumhyperbromit auf 1 Mol. Dikaliumsalicylat überhaupt kein Tribromphenol, bei 3 Mol. Hyperbromit jedoch 88 % der theoretischen Menge.

19. B. 27, 1582 (1894).

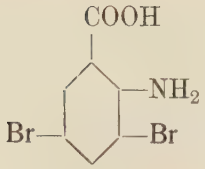
glycincarbonsäure zu kondensieren. Die Dibromanthranilsäure zeigt nur mehr schwach basischen Charakter; mit Mineralsäuren bildet sie z. B. unbeständige[20], bei Gegenwart von Wasser dissociierende Salze. Mit p-Toluolsulfochlorid kondensiert sie sich, wie späterhin gezeigt werden soll, nicht. Dementsprechend verlief auch die Umsetzung mit Bromessigsäure nur sehr unvollständig.

Es wurde daher versucht, Phenylglycincarbonsäure zu bromieren. Die Bromierung in Eisessig suspendierter Säure führt nach den Literaturangaben nur zu einem Monosubstitutionsprodukt[21]. Hingegen kam ich durch Bromieren der in 50 %iger Schwefelsäure gelösten Phenylglycincarbonsäure in guter Ausbeute zu einer Dibromphenylglycincarbonsäure, die sich als identisch mit der aus Dibromanthranilsäure erhaltenen erwies. Die Bromierung von salzsaurer Anthranilsäure und schwefelsaurer Phenylglycincarbonsäure verläuft demnach unter Bildung analog substituierter Körper.

Ich versuchte nun die erhaltene Säure mit rauchender Schwefelsäure zu einem Indoxylderivat zu kondensieren. Es bildete sich jedoch keine Spur eines solchen, vielmehr fand vollständige Aufspaltung unter Bildung von 3.5-Dibromanthranilsäure statt, ein neuer Beweis für die Konstitution der aus Phenylglycincarbonsäure erhaltenen Dibromphenylglycincarbonsäure. Die Aufspaltung gelang auch durch starkes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure:

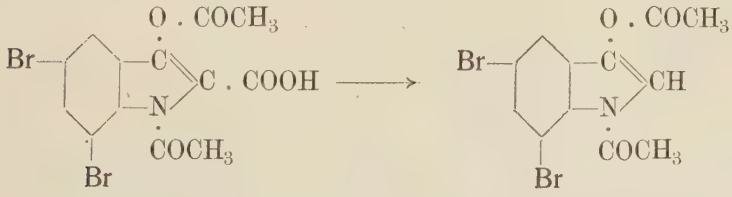


20. C. 1903, II 1194.
21. D. R. P. 148 615.



+ $CH_2(OH) . COOH.$

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Kaliumacetat geht die Dibromphenylglycincarbonsäure — analog der Phenylglycincarbonsäure[22] — in Diacetdibromindoxyl über. Hierbei bildet sich jedenfalls intermediär Acetyl- oder Diacetyldibromindoxylsäure, die während der Reaktion unter Kohlensäureabspaltung zum Indoxylderivat wird:



Letzteres wurde durch Erwärmen mit Natronlauge zu Dibromindoxyl verseift, das beim Einleiten von Luft in die alkalische Lösung Tetrabromindigo gab.

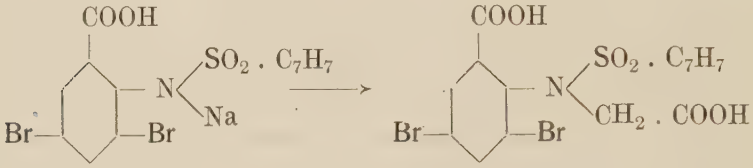
Dieser Tetrabromindigo zeichnet sich durch seine leuchtende Farbe und violette Nuance vor dem unsubstituierten Indigo aus. Er ist vollkommen beständig gegen Schwefelsäure und kann selbst durch Erhitzen mit 50 %iger rauchender Schwefelsäure nicht sulfuriert werden.

* * *

Die Kondensation von Dibromanthranilsäure und Bromessigsäure zu Dibromphenylglycincarbonsäure verläuft, wie schon erwähnt, nur sehr unvollständig. Dies führte mich

22. D. R. P. 113 240.

auf den Gedanken, die Reaktion mit dem Toluolsulfoderivat der Dibromanthranilsäure durchzuführen. In diesem mußte nämlich der noch freie Aminowasserstoff durch Natrium ersetzbar sein[23] und dieses Natriumsalz sollte sich dann mit Bromessigsäure leichter kondensieren:



Aus der gewonnenen Verbindung sollte endlich durch Abspaltung des Toluolsulforestes die Dibromphenylglycincarbonsäure dargestellt werden.

Bei dem Versuche, die Dibromanthranilsäure in Sodaalkalischer Lösung mit p-Toluolsulfochlorid zu kondensieren[24] blieb sie jedoch zum größten Teile unverändert, während sich gleichzeitig eine geringe Menge einer alkaliunlöslichen, intensiv gelb gefärbten Verbindung ausschied. Diese erregte mein Interesse und ich suchte zunächst deren Ausbeute zu verbessern. Bei der Einwirkung des p-Toluolsulfochlorids auf eine Pyridinlösung von Dibromanthranilsäure entstand, wie sich zeigte, die gelbe Verbindung als Hauptprodukt.

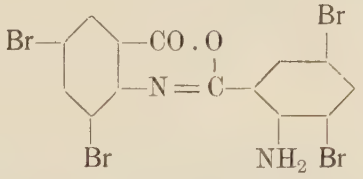
Letztere besitzt in ihren Eigenschaften große Aehnlichkeit mit dem von Schroeter[25] entdeckten, ebenfalls gelb gefärbten Anthranoylanthranilsäure-o-anhydrid. So gab sie mit konzentrierter Schwefelsäure ein farbloses Salz, das auf Zusatz von Wasser in seine Komponenten zerfiel. Ferner wurde sie beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge aufgespalten unter Bildung einer Säure, die durch wasserentziehende

23. A. 265, 179 (1891).
24. Ullmann u. Bleier B. 35, 4273 (1902).
25. B. 40, 1610 u. 2628 (1907).

Mittel wieder in die gelbe Verbindung zurückverwandelt wurde.

Dies Verhalten bestimmte mich den gelben Körper als ein Bromsubstitutionsprodukt des Schroeterschen Anthranoylanthranilsäure-o-anhydrids zu betrachten, was durch die weitere Untersuchung bestätigt wurde.

Letztere Verbindung ist nach neueren Untersuchungen von Schroeter und Eisleb[26] als o-Aminoderivat des Benzoylanthranils, das heißt als ein Benzmetoxazonderivat zu betrachten und dem aus der Dibromanthranilsäure erhaltenen Bromsubstitutionsprodukt daher nachfolgende Konstitution zuzuweisen:



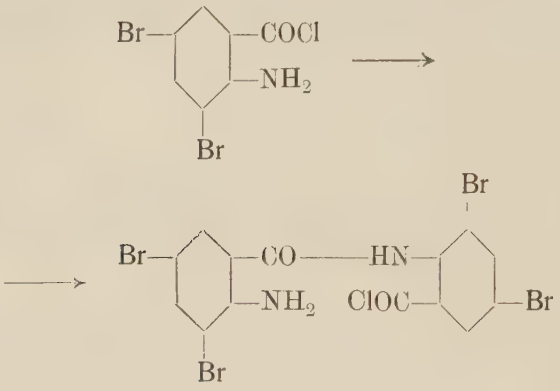
Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich in folgender Weise. Untersuchungen von Ullmann und Nádai[27] hatten gezeigt, daß p-Toluolsulfochlorid in Pyridin- oder Diäthylanilinlösung sein Chlor nahezu vollständig gegen carboxylische, teilweise auch gegen phenolische Hydroxylgruppen austauscht, unter Bildung von p-Toluolsulfosäure und den entsprechenden Chloriden. So gab Benzoesäure mit p-Toluolsulfosäurechlorid in Pyridinlösung Benzoylchlorid, Pikrinsäure unter den gleichen Bedingungen Pikrylchlorid.

Ebenso kann nun die Dibromanthranilsäure nach dieser Reaktion zum Teil in Dibromanthranilsäurechlorid umgewandelt werden:

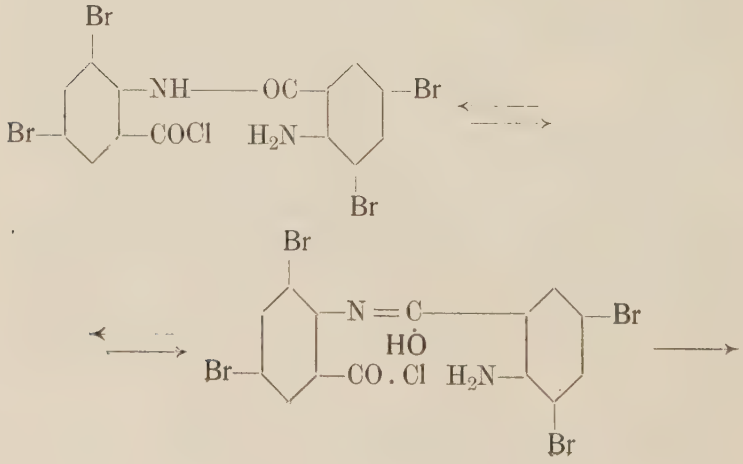
$$H_2N.C_6H_2Br_2COOH + C_7H_7.SO_2Cl \rightleftarrows H_2N.C_6H_2Br_2.COCl + C_7H_7.SO_3H$$

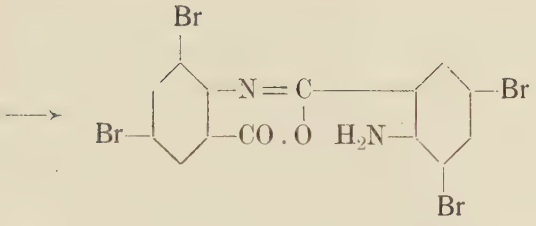
26. A. 367, 101 (1909).
27. B. 41, 1870 u. 3832 (1908).

2 Moleküle des gebildeten Säurechlorids kondensierten sich dann zu Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäurechlorid:



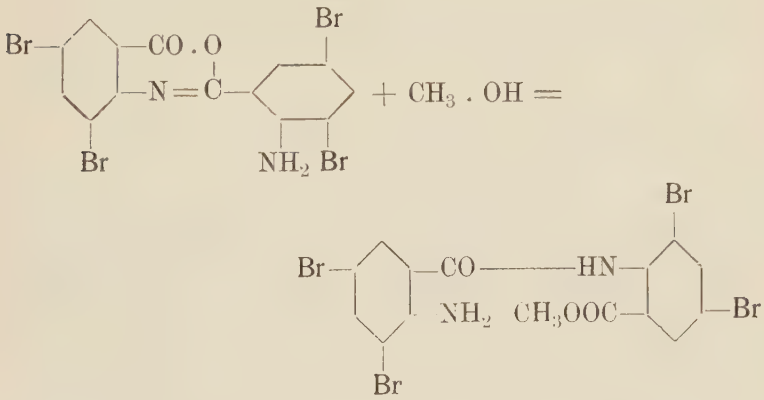
Diese Verbindung hat nun die Möglichkeit in einer desmotropen Imidohydrin (Enol) Form zu reagieren und ist dann befähigt unter dem Einfluß des Pyridins Salzsäure abzuspalten und ein inneres Anhydrid, die gelbe Verbindung zu bilden:





Dieses Anhydrid wurde bei stärkerem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure vollständig aufgespalten unter Rückbildung von Dibromanthranilsäure.

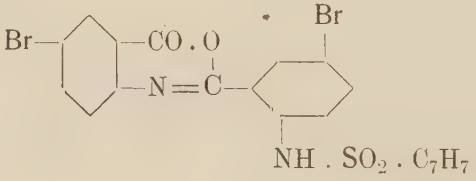
Eine teilweise Aufspaltung unter Bildung von Dibromanthranoyldibromanthranilsäure erfolgte beim Kochen mit starker Kalilauge, oder mit alkoholischem Natriummethylat. In letzterem Falle bildete sich neben dem Natriumsalz der Säure auch deren Methylester:



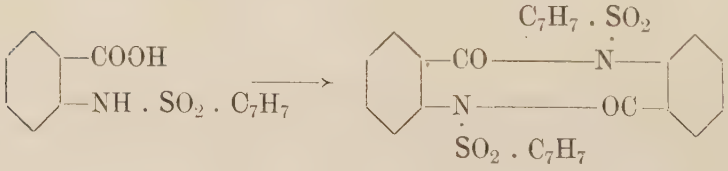
Die erhaltene Dibromanthranoyldibromanthranilsäure bildet sehr schwer lösliche Alkalisalze und ließ sich nach der für Dibromanthranilsäure angegebenen Methode nicht mehr diazotieren. Bemerkenswert ist ihre Tendenz durch Ringschluß wieder das gelbe Anhydrid zurückzubilden. Schon beim Erhitzen wird sie gelb und geht ohne zu schmelzen in

das Anhydrid über. Ebenso bildet sich letzteres beim Erwärmen der Säure mit Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid oder Thionylchlorid. Im Gegensatz hierzu wird der Methylester der Säure durch Essigsäureanhydrid nicht kondensiert, was auf seine schwere Verseifbarkeit zurückzuführen ist. Beim Schmelzen geht er jedoch ebenfalls in gelbes Anhydrid über.

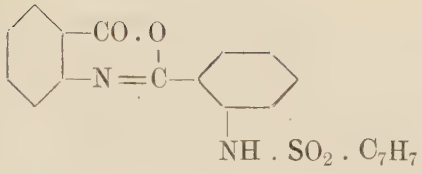
Ich untersuchte nun die Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid und Pyridin auf einige weitere Derivate der Anthranilsäure. Während bei der Dibromanthranilsäure infolge der abgeschwächten Basizität der Aminogruppe kein Sulforest mehr eintrat, erhielt ich aus 5-Bromanthranilsäure bei der Umsetzung schwach gelb gefärbtes p-Toluolsulfonbromanthranoyl-bromanthranilsäure-o-anhydrid:



Aus p-Toluolsulfanthranilsäure erhielt ich bei Einwirkung von Toluolsulfochlorid in Pyridinlösung Di-p-Toluolsulfondianthranilid in nahezu theoretischer Ausbeute:



Die Anwendung der Methode auf Anthranilsäure führte zu p-Toluolsulfonanthranoylanthranilsäure-o-anhydrid:



Daneben erhielt ich aber auch Di-p-Toluolsulfondianthranilid. Die Bildung des letzteren fand erst sekundär aus Toluolsulfanthranilsäure statt, die sich bei der Reaktion als Hauptprodukt gebildet hatte.

Diese Methode ist demnach auf Anthranilsäure und deren Substitutionsprodukte allgemein anwendbar und von besonderem Wert bei Säuren, die sich mit Phosphorpentachlorid nicht in einfache Säurechloride überführen lassen.

Allgemein führt die Einwirkung von Alphylsulfosäurechloriden auf Anthranilsäure und deren Substitutionsprodukte in wässerig-alkalischer oder Pyridin- (Diäthylanilin) Lösung zu Benzmetoxazonderivaten, während aus Alphylsulfanthranilsäuren Abkömmlinge des Dianthranilids erhalten werden.

Die von Schroeter bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in wässerig-alkalischer Lösung beobachtete Bildung von Dibenzolsulfondianthranilid widerspricht dem nicht, da letzteres erst sekundär aus zuerst gebildeter Benzolsulfanthranilsäure entstanden ist. Es besteht vielmehr auch bei der Anthranilsäure die Tendenz zur Bildung eines Benzmetoxazonderivates, da man bei Ersatz des wässerigen Alkalis durch Pyridin, wohl infolge Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeiten, zu Alphylsulfonanthranoyl-anthranilsäure-o-anhydriden gelangt.

* * *

Gelegentlich der Darstellung von 5-Bromanthranilsäure machte ich eine von den Angaben der Literatur abweichende Beobachtung. Bei der Bromierung in Eisessig gelöster Acet-

anthranilsäure nach Alt[28] erhielt ich nämlich nicht 5-Bromacetanthranilsäure, sondern ein orange-rot gefärbtes Produkt, das alle Merkmale eines Bromadditionsproduktes zeigte[29]. Beim Bromieren in wässeriger Suspension kam ich jedoch glatt zur Bromacetanthranilsäure, die durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure zu 5-Bromanthranilsäure verseift wurde.

Letztere kondensierte sich leicht mit Bromessigsäure unter Bildung der noch unbekannten 5-Bromphenylglycincarbonsäure.

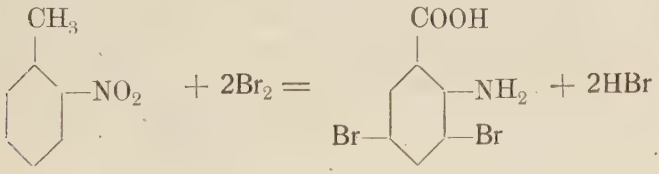
---

28. B. 22, 1643 (1889).
29. B. 42, 2275 (1909).

Experimenteller Teil I.

I. Darstellung von 3.5-Dibromanthranilsäure aus o-Nitrotoluol.

Wie Wachendorff und Greiff nachwiesen, erfolgt bei der Bromierung von o-Nitrotoluol in der Wärme keine Substitution der Seitenkette, sondern es findet unter gleichzeitiger Kernbromierung eine Atomwanderung statt. Aus o-Nitrotoluol bildet sich Dibromanthranilsäure:



Wahrscheinlich findet hierbei zuerst Umlagerung und dann Bromierung statt, da die Bromatome sonst wohl nicht in o- und p-Stellung zur Nitrogruppe eintreten würden.

Eine ähnliche Umlagerung in Anthranilsäure erleidet o-Nitrotoluol beim Erwärmen mit Kalilauge[1].

Versuch 1.

27,4 g o-Nitrotoluol (Sdp. 220—221 °) wurden unter Rückfluß auf 180 ° erhitzt und 32 g Brom (2 Atome) tropfen-

1. Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 385; D. R. P. 114 839 u. 138 188.

weise einfließen gelassen. Es trat Reaktion ein, die sich bei 180—190° unter eigentümlichem Geknatter vollzog. Gleichzeitig entwich mit Brom vermengter Bromwasserstoff, der in Wasser aufgefangen wurde. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer kristallinischen Masse. Dieselbe wurde mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion verrührt und das unveränderte o-Nitrotoluol mit Wasserdampf abgeblasen.

Nach dem Filtrieren von etwas Harz wurde die Dibromanthranilsäure aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 19 g = 63,4 % der Theorie des angewandten Broms.

Die rohe Säure wurde nun in heißem Alkohol gelöst, mit Baryumkarbonat neutralisiert und das siedende Filtrat mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt; beim Erkalten kristallisierte das Baryumsalz aus, das beim Zersetzen mit Salzsäure bei 231° schmelzende Dibromanthranilsäure gab. Durch Umkristallisieren aus Benzol, Eisessig und Alkohol gewann ich schließlich reine Säure, in schwach gelblich gefärbten, bei 235,5° cor. schmelzenden Nadeln.

Versuch 2.

Bei Versuch 1 verdampfte ein großer Teil des Broms beim Auftreffen auf das erhitzte o-Nitrotoluol und entzog sich so der Reaktion. Daher versuchte ich Bromdampf mit Luft gemischt in das diesmal etwas höher (185—190°) erhitzte o-Nitrotoluol einzuleiten.

In 54,8 g o-Nitrotoluol wurden 50 g Brom mittels Preßluft eingeleitet. Die Reaktion vollzog sich auch hier unter dem schon erwähnten Geknatter. Gegen Ende des Versuches schied sich ein großer Teil der Dibromanthranilsäure kristallinisch aus, während viel Brom unabsorbiert entwich.

Im übrigen wurde wie bei Versuch 1 verfahren. Bei der Wasserdampfdestillation erhielt ich 33 g unverändertes

o-Nitrotoluol und 25,5 g Dibromanthranilsäure, d. i. 50,6 % der Theorie des angewandten Broms.

Die Reinigung der Säure erfolgte diesmal über das Ammon-Salz. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst und Ammoniumchlorid zugesetzt. Das Ammonsalz der Dibromanthranilsäure schied sich kristallinisch aus, während die Verunreinigungen in Lösung blieben.

Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser erhielt ich das Salz in langen weißen Nadeln, die mit Salzsäure zersetzt reine Säure gaben.

II. Bromierung von salzsaurer Anthranilsäure.

Zur Gewinnung von salzsaurer Anthranilsäure wurden 110 g Acetanthranilsäure mit 220 ccm starker Salzsäure (1,19) am Wasserbad erwärmt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, eine klare Lösung gab. Die in langen farblosen Nadeln ausgeschiedene salzsaure Anthranilsäure wurde nach dem Erkalten filtriert, mit starker Salzsäure gewaschen und getrocknet. Ausbeute 99 g.

Beim Eindampfen des Filtrates kristallisierten noch weitere 5 g aus, so daß die Gesamtausbeute 104 g betrug, was 97,6 % der Theorie entspricht.

Versuch 1.

70 g obigen Chlorhydrates wurden in ungefähr 2—3 Litern Wasser gelöst und unter gleichzeitigem Rühren 129 g Brom (4 Atome) mittels Preßluft eingeleitet. Das Brom wurde quantitativ absorbiert und gleichzeitig schied sich Dibromanthranilsäure in weißen amorphen Flocken aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Sm. unscharf 223°.

Das erhaltene Produkt wurde nun in verdünntem Ammoniak unter Erwärmen gelöst und filtriert. Hierbei blieben

11,5 g bei 119° schmelzendes Tribromanilin zurück. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt und am Wasserbade erwärmt, um die in Flocken gefällte Säure in eine leichter filtrierbare Form überzuführen. Ich erhielt 99 g Dibromanthranilsäure vom Schmelzpunkt 231°, was einer Ausbeute von 83,3% der Theorie entspricht.

Durch Umkristallisieren über das Ammonsalz wurde reine, bei 235—236° cor. schmelzende Säure gewonnen.

0,2461 g Subst.: 0,2581 g CO_2; 0,0418 g H_2O.

0,2552 g Subst.: 0,3259 g AgBr.

Für $C_7H_5O_2NBr_2$:

Ber.: C 28,47; H 1,70; Br 54,21.

Gef.: C 28,60; H 1,90; Br 54,34.

Versuch 2.

55 g technische Anthranilsäure wurden in 3 Litern Wasser und 61 g Salzsäure (1,124) gelöst und 129 g Brom wie bei Versuch 1 eingeleitet. Neben 1,5 g Tribromanilin wurden 109 g Dibromanthranilsäure = 92% der Theorie gewonnen.

Die Dibromanthranilsäure ist in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen löslich. Schwefelsäure löst leicht, auf Zusatz von Wasser kristallisiert die Säure wieder aus. Dieselbe wird auch beim Erwärmen mit 50%iger rauchender Schwefelsäure nicht verändert. In trockenem Zustande wird sie sehr leicht elektrisch.

Das schön kristallisierende Ammonsalz ist in Alkohol schwerer löslich als die freie Säure und geht beim Erhitzen auf 150° unter Ammoniakabspaltung wieder in letztere über.

Ueberführung von Dibromanthranilsäure in 2.4.6-Tribromanilin.

Dibromanthranilsäure wurde in Ammoniak gelöst, mit

überschüssiger Salzsäure gefällt und unter gleichzeitigem Erwärmen am Wasserbad solange mit Bromwasser versetzt, bis bleibende Gelbfärbung erzielt wurde. Hierauf wurde filtriert und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt. Es ging jedoch nichts mehr in Lösung, ein Beweis, daß die Umsetzung eine vollständige war.

Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol erhielt ich reines s-Tribromanilin in langen, farblosen bei 119° schmelzenden Nadeln.

0,1724 g Subst.: 0,2949 g AgBr.

Für $C_6H_4NBr_3$:

Ber.: Br 72,69.

Gef.: Br 72,79.

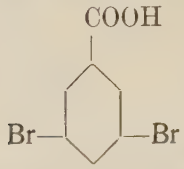
Diazotierung der 3.5-Dibromanthranilsäure.

Bei der Schwerlöslichkeit der Dibromanthranilsäure in Wasser war eine vollständige Diazotierung beim Ansäuern der mitberechneten Mengen Natriumnitrit versetzten wässerigen Suspension nicht zu erwarten. Ich löste die Säure daher in verdünntem Alkalikarbonat, setzte die berechnete Menge Natriumnitrit zu und ließ die Lösung tropfenweise in verdünnte Mineralsäure bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur einfließen. Hierbei schied sich die Säure zunächst in feinst verteilter Form aus, wurde aber beim Schütteln durch die gleichzeitig freigemachte salpetrige Säure vollständig diazotiert.

Ich erhielt auf diese Weise eine klare, goldgelbe Diazoniumlösung. Dieselbe zersetzte sich beim Stehen langsam unter Abscheidung roter Produkte. Auch beim Kochen fand nur langsame Zersetzung statt unter Ausscheidung derselben roten Körper. Zusatz von Kupfersulfat schien die Zersetzung nicht wesentlich zu fördern.

Aus den erhaltenen Produkten konnte eine Dibromsalicylsäure nicht gewonnen werden.

3.5-Dibrombenzoesäure.



Glatt verlief die Zersetzung der Diazoniumlösung beim Kochen mit Alkohol unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.

3,7 g Dibromanthranilsäure wurden in 0,7 g Natriumkarbonat und Wasser gelöst, mit 0,9 g Natriumnitrit versetzt und die Lösung in 3,7 g mit Wasser verdünnter Schwefelsäure eintropfen gelassen. Die erhaltene Diazoniumlösung wurde nach Zusatz von 20 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Es trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein und nach kurzer Zeit ließ sich mit β-Naphtol keine Diazoverbindung mehr nachweisen.

Nun wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert, wobei sich die Dibrombenzoesäure in schwach gelb gefärbten Blättchen ausschied. Schmelzpunkt 215°. Ausbeute 3 g = 85,5 % der Theorie.

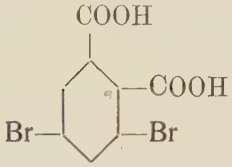
Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Säure in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 220—221,5° cor. in Uebereinstimmung mit dem von M. T. Bogert und W. Fl. Hand[2] angegebenen. Die von Angerstein[3], Winther[4], Hübner[5], Claus und Weil[6], sowie von Rosanoff und Prager[7] angegebenen Schmelzpunkte für 3.5-Dibrombenzoesäure sind daher als unrichtig zu bezeichnen.

---

2. Journ. Am. Chem. Soc. 25, 935 (1903).
3. A. 158, 10 (1871).
4. B. 13, 967 (1880).
5. A. 222, 171 (1883).
6. A. 269, 224 (1892).
7. C. 1909, I 649.

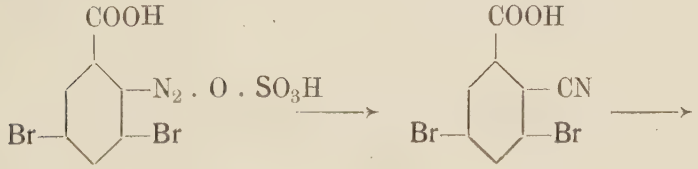
0,2332 g Subst.: 0,2555 g CO_2; 0,0342 g H_2O.
Für $C_7H_4O_2Br_2$:
Ber.: C 30,00; H 1,43.
Gef.: C 29,88; H 1,64.

3.5-Dibromphtalsäure.

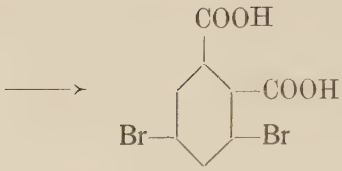


Von den möglichen 4 isomeren Dibromphtalsäuren wurden 2 bereits dargestellt. Die 3.6-Dibromphtalsäure ist aus 1.4-Dibromnaphtalin[8], die 4.5-Säure aus Phtalsäureanhydrid[9] und Brom bei Gegenwart von rauchender Schwefelsäure, sowie aus Pentabrom-α-Naphtol[10] und 1.4.6.7-Tetrabrom-2.3-dioxynaphtalin[11] durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure hergestellt worden.

Durch Umsetzung der Diazoverbindung der 3.5-Dibromanthranilsäure mit Kupfercyanür mußte man also zu einer neuen Dibromphtalsäure gelangen:



8. A. 222, 274 (1883).
9. Frdl. II 94; B. 34, 2741 (1901).
10. B. 17, 2485 (1884).
11. A. 334, 365 (1904).



Sandmeyer, der die Umsetzung von diazotierter Anthranilsäure mit Kupfercyanür zuerst versuchte[12], erhielt hierbei statt der erwarteten o-Cyanbenzoesäure zum größten Teil Phtalimid. Ebenso erhielt F. Tiemann[13] bei der Reaktion nur Phtalimid, während er aus Anthranilsäureester glatt o-Cyanbenzoesäureester gewann[14]. Die o-Cyanbenzoesäure lagerte sich also während der Reaktion in das isomere Phtalimid um, oder wurde zur entsprechenden Phtalaminsäure verseift, die dann durch Wasserabspaltung in Phtalimid überging.

Bei der analogen Umsetzung der diazotierten Dibromanthranilsäure mit Kupfercyanür erhielt ich unter Einhaltung nachfolgender Arbeitsmethode ausschließlich Dibromphtalsäure, während ein Stickstoffhaltiges Produkt nicht nachgewiesen werden konnte.

14,8 g Dibromanthranilsäure wurden in 2,9 g Natriumkarbonat und Wasser gelöst mit 3,7 g Natriumnitrit versetzt und in 16 g mit Wasser verdünnter Schwefelsäure eintropfen gelassen. Die erhaltene Diazoniumlösung wurde mit Natronlauge neutralisiert und in eine am Wasserbad auf ungefähr 90° erwärmte Kupfercyanürlösung unter Umschütteln eingegossen. Letztere hatte ich mir vorher folgendermaßen hergestellt: 15 g kristallisiertes Kupfersulfat wurden in 60 ccm Wasser gelöst, auf 90° erwärmt und eine Lösung von 16,5 g Cyankali in 30 ccm Wasser eingetragen.

---

12. B. 18, 1499 (1885).
13. B. 19, 1478 u. 2283 (1886).
14. B. 19, 1478 u. 1498.

Unter stürmischer Entwicklung von Cyan bildete sich hierbei obige Lösung von Kupfercyanür in Cyankali.

Nach Beendigung der Reaktion (Nachweis mit β-Naphtol) wurde abkühlen und längere Zeit stehen gelassen. Hierbei kristallisierten 10,4 g eines kupferfreien zwischen 280 und 285° schmelzenden Produktes aus. Dasselbe wurde mit starker Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Aethers blieben 9,7 g Dibromphtalsäure (Schm. 190° u. Z.) zurück, während die ausgeätherte Lösung beim Eindampfen 0,65 g eines Gemisches von Kalium- und Natriumchlorid gab.

Die gewonnene Dibromphtalsäure wurde in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit starker Salzsäure versetzt. Die Säure fiel hierbei in glänzend weißen Kristallen aus, die beim langsamen Erhitzen zwischen 196 und 197° bei schnellem Erhitzen bei 198—198,5° cor. unter Zersetzung und Uebergang in das Anhydrid schmelzen.

0,2200 g Subst.: 0,2393 g CO_2; 0,0255 g H_2O.

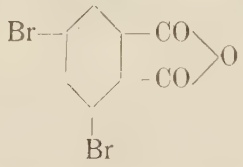
Für $C_8H_4O_4Br_2$:

Ber.: C 29,63; H 1,24.

Gef.: C 29,66; H 1,29.

Die 3.5-Dibromphtalsäure ist eine starke Säure, die Kongopapier bläut. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Aceton, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser sowie Chloroform, sehr schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin. Schwefelsäure löst in der Kälte schwer, in der Wärme aber ziemlich leicht.

3.5-Dibromphtalsäureanhydrid.



Die Dibromphtalsäure geht beim Schmelzen in ihr An-

hydrid über. Durch Sublimation erhält man dasselbe in langen, farblosen, bei 121,5° cor. schmelzenden Nadeln.

0,2248 g Subst.: 0,2597 g CO_2; 0,0163 g H_2O.

Für $C_8H_2O_3Br_2$:

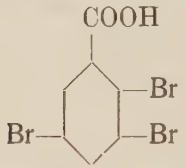
Ber.: C 31,36; H 0,65.

Gef.: C 31,51; H 0,81.

Das Dibromphtalsäureanhydrid ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Ligroin, schwerer in Aether, ziemlich schwer in Schwefelsäure.

Wasser löst dasselbe in der Kälte nicht, beim Kochen geht es jedoch langsam unter Bildung von Dibromphtalsäure in Lösung. Soda löst bei schwachem Erwärmen, verdünnte Natronlauge schon in der Kälte.

2.3.5-Tribrombenzoesäure.



Von den 6 möglichen isomeren Tribrombenzoesäuren wurden die 3.4.5-[15] u. 2.4.6-[16]Tribrom-l-Carbonsäure bereits dargestellt. Durch Austausch der Aminogruppe in der 3.5-Dibromanthranilsäure gegen Brom mußte man demnach zu einer noch unbekannten Tribrombenzoesäure gelangen[17].

Die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Kupferbromür nach Sandmeyer verläuft bei ungünstigen Bedingungen oft unter Bildung von störenden Nebenprodukten, wie Phenolen und Azokörpern.

---

15. A. 266, 208 (1891); B. 27, 514 (1894).

16. B. 27, 512 (1894).

17. Erst nach Beendigung meiner Arbeit wurde mir bekannt, daß diese Verbindung von Rosanoff und Prager auf gleichem Wege kürzlich dargestellt wurde. C. 1909, I 649.

Im vorliegenden Falle war die Bildung von Dibromsalicylsäure mit Rücksicht auf die große Beständigkeit der Diazoverbindung nicht zu erwarten. Sie fand auch nur in sehr geringem Maße statt, wohl aber bildeten sich Azoverbindungen, die nur schwer von der Tribrombenzoesäure zu trennen waren.

Nach Erdmann[18] verläuft die Umsetzung von Diazoniumverbindungen nur glatt oberhalb einer bestimmten Temperatur, die für jede Diazoverbindung verschieden ist. Namentlich sei bei verhältnismäßig sehr beständigen Diazoverbindungen die Anwendung höherer Temperaturen, bei welchen sich nur sehr wenig Azoverbindung bildet, von Vorteil.

Endlich war auch zu berücksichtigen, daß die bei der Reaktion sich ausscheidende Tribrombenzoesäure einen Teil des Kupferbromürs umhüllt und damit der Reaktion entzieht. Daher setzte ich der Suspension von Kupferbromür viel Bromwasserstoffsäure zu, um möglichst viel desselben in Lösung zu halten, und ließ die Diazoniumlösung bei Siedehitze einfließen. Ich erhielt so von Salicylsäure und Azoverbindungen nahezu freie Produkte.

8 g Kupferpulver wurden in 25 ccm Wasser suspendiert und 10 g Brom eingetragen. Unter heftiger Reaktion bildete sich Kupferbromür. Nach Zusatz von 40 ccm Bromwasserstoffsäure (40 %ig) und 1 g Kupferpulver trat beim Erwärmen vollständige Entfärbung ein.

Die erhaltene Suspension wurde zum Sieden erhitzt und eine aus 7,4 g Dibromanthranilsäure, 1,7 g Natriumnitrit und 8 g Schwefelsäure gewonnene Diazoniumlösung unter Schütteln langsam eingegossen.

Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich die Tribrombenzoesäure nahezu farblos aus. Nach $^1/_4$ Stunde weiterem Kochen wurde von der vollkommen farblosen Lösung filtriert. Das erhaltene Produkt war frei von Salicyl-

18. A. 272, 144 (1892).

säure und Azoverbindungen, enthielt aber viel Kupferbromür. Es wurde daher mit Aether extrahiert und nach dem Abdampfen des Aethers in Soda gelöst, gekocht, von etwas Kupferoxyd abfiltriert und schließlich mit Salzsäure gefällt. Schmelzpunkt 177°. Ausbeute 7,5 g = 83% der Theorie.

Führt man die Trennung der Tribrombenzoesäure vom Kupferbromür mit Natronlauge aus, so enthält die gewonnene Säure oft etwas Harz. Die vollständige Befreiung von diesen geringen Mengen Harz erreicht man nur durch verlustbringendes öfteres Umkristallisieren. Eine einfache Trennung erzielt man jedoch durch Lösen der Säure in verdünnter Kalilauge und Zusatz von überschüssiger konzentrierter Kalilauge. Es kristallisiert hierbei tribrombenzoesaures Kali fast vollständig aus, während Harze und Verunreinigungen in Lösung bleiben. Nach dieser Methode gereinigte Säure gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigsäure und verdünntem Alkohol reine Tribrombenzoesäure in langen farblosen, bei 189—190° cor. schmelzenden[19] Nadeln.

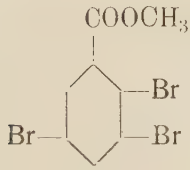
0,2291 g Subst.: 0,1947 g CO_2; 0,0237 g H_2O.
0,3163 g Subst.: 0,4972 g AgBr.

Für $C_7H_3O_2Br_3$:
Ber.: C 23,40; H 0,84; Br 66,82.
Gef.: C 23,18; H 1,16; Br 66,89.

Die 2.3.5-Tribrombenzoesäure ist leicht löslich in Aether, Aceton, heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Schwefelsäure löst in der Wärme leicht, beim Erkalten kristallisiert die Säure wieder aus.

19. Rosanoff und Prager geben als Schmelzpunkt der in gelber, kristallinischer Form erhaltenen Säure 193,5° an.

2.3.5-Tribrombenzoesäuremethylester.



2 g Tribrombenzoesäure wurden in 15 ccm Methylalkohol gelöst, 1,5 ccm Schwefelsäure zugesetzt und 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verdünnter Natriumkarbonatlösung erwärmt. Es blieben 1,7 g Ester d. i. 82,1 % der Theorie zurück, während aus der alkoholischen Lösung durch Salzsäure 0,15 g unveränderte Tribrombenzoesäure ausfielen.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man den Ester in seidenglänzenden, langen Nadeln, die bei 76,5—77° cor. schmelzen.

0,1982 g Subst.: 0,1879 g CO_2; 0,0275 H_2O.

Für $C_8H_5O_2Br_3$:

Ber.: C 25,74; H 1,35.

Gef.: C 25,85; H 1,55.

Der Tribrombenzoesäuremethylester ist sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Alkohol und Ligroin.

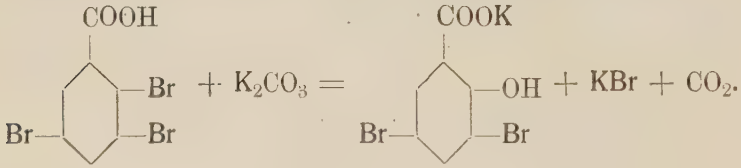
Kondensation von Tribrombenzoesäure mit Glykokoll.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, fand bei dieser Kondensation zum größten Teil Bildung von Dibromsalicylsäure statt, neben nur wenig Dibromphenylglycincarbonsäure.

Versuch 1.

2 g Tribrombenzoesäure, 0,45 g Glykokoll und 1,5 g Kaliumkarbonat wurden in 10 ccm Wasser gelöst und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Es trat keine sichtbare Reaktion ein; es wurde nun mit 5 ccm Wasser verdünnt, eine Spur Kupferpulver eingetragen und wieder gekocht. Es trat Kohlensäureentwicklung auf und nach kurzer Zeit schied sich aus der siedenden Lösung ein weißer Körper kristallinisch aus. Dieser wurde heiß filtriert, mit etwas Kaliumkarbonatlösung gewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt.

Die erhaltene Substanz schmolz bei 227 ° unter schwacher Zersetzung und zeigte mit Eisenchlorid starke Salicylsäurereaktion. Es hatte sich also bei der Reaktion das schwer lösliche saure Salz der 3.5-Dibromsalicylsäure gebildet:



Die Mutterlauge obigen Körpers wurde mit Salzsäure versetzt, filtriert und das erhaltene Produkt getrocknet. Hierauf wurde letzteres mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat gekocht, nach dem Erkalten mit Kalilauge alkalisch gemacht und abermals erwärmt. Beim Einleiten von Luft erhielt ich wenig Tetrabromindigo, ein Beweis, daß sich geringe Mengen der gesuchten 3.5-Dibromphenylglycincarbonsäure gebildet hatten.

Versuch 2.

1,5 g Tribrombenzoesäure wurden in 1 g Kaliumkarbonat und 15 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz eines Stückes Kupferdraht zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten

kristallisierte das saure Salz der Dibromsalicylsäure aus, das filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und mit Salzsäure zersetzt wurde. Ausbeute 0,45 g, Schmelzpunkt 228°.

Durch Eindampfen und weiteres Kochen der Mutterlauge wurden noch 0,5 g Dibromsalicylsäure gewonnen, so daß die Gesamtausbeute 0,95 g = 77,2% der Theorie betrug.

Die Dibromsalicylsäure wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 227—228° cor.

0,1933 g Subst.: 0,2462 g AgBr.

Für $C_7H_4O_3Br_2$:

Ber.: Br 54,03.

Gef.: Br. 54,20.

Nach einigen Versuchen zu urteilen scheint Glykokoll ebenso Ammoniak auf die Umsetzung der Tribrombenzoesäure mit Alkalien bei Gegenwart von Kupfer besonders reaktionsbeschleunigend zu wirken.

3.5-Dibromsalicylsäure erhält man auch durch Bromieren in Eisessig gelöster Salicylsäure[20]. Nach den Literaturangaben schmilzt aber die so gewonnene Säure bei 222 bis 223°. Zum Vergleich stellte ich mir daher Dibromsalicylsäure nach dieser Methode dar.

10 g Salicylsäure wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 29 g Brom (5 Atome) in 40 ccm Eisessig eintropfen gelassen. Hierauf wurde eine Weile stehen gelassen und schließlich auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nun wurde mit einer unzureichenden Menge Wasser unvollständig (um eventuell gebildete Monosubstitutionsprodukte in Lösung zu halten) ausgefällt, filtriert und getrocknet. Schmelzpunkt 222—226°. Ausbeute: 18,8 g.

Ein Teil der gewonnenen Säure wurde durch Erwärmen mit Kaliumkarbonat in das saure Salz übergeführt, und dieses aus Wasser umkristallisiert. Beim Zersetzen mit Salzsäure wurde dann bei 227—228° korr. schmelzende Dibromsalicyl-

---

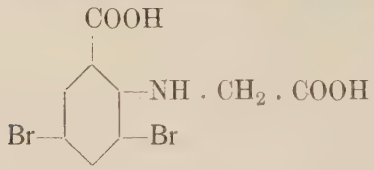
20. B. 17, 2728 (1884).

säure erhalten. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte das Rohprodukt nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Alkohol. Mit der aus Tribrombenzoesäure gewonnenen Dibromsalicylsäure gemischt behielt sie den Schmelzpunkt bei.

Umwandlung von Dibromsalicylsäure in s-Tribromphenol.

Dibromsalicylsäure wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und Kaliumhypobromitlösung zugesetzt. Nach einigem Stehen wurde mit Salzsäure zersetzt und das erhaltene Produkt filtriert. Es erwies sich als ein Gemisch von Dibromsalicylsäure und s-Tribromphenol. Durch fraktionierte Kristallisation aus verdünntem Alkohol und durch Sublimation erhielt ich letzteres in feinen weißen Nadeln (Schmelzpunkt 95°). Es wurde zur Charakterisierung in das bei 82° schmelzende Acetylderivat[21] übergeführt.

3.5-Dibromphenylglycincarbonsäure.



I. Darstellung aus Dibromanthranilsäure.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, kondensiert sich Dibromanthranilsäure mit Bromessigsäure in alkalischer Lösung nur unvollständig zu 3.5-Dibromphenylglycincarbonsäure.

4 g Dibromanthranilsäure und 3,5 g Kaliumkarbonat wurden in 15 ccm Wasser gelöst, 2 g Bromessigsäure zugesetzt und $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Ansäuern

21. A. 278, 347 (1893).

fiel ein bei 216° schmelzendes Gemisch von gebildeter Dibromphenylglycincarbonsäure und unverändertem Ausgangsmaterial.

Dasselbe wurde in Ammoniak gelöst und die Hauptmenge der Dibromanthranilsäure durch Zusatz von Ammoniumchlorid ausgesalzen, wobei das leichter lösliche Salz der Dibromphenylglycincarbonsäure in Lösung blieb und aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt wurde (Schmelzpunkt 236°). Durch Umkristallisieren aus Eisessig und absolutem Alkohol wurde schließlich die reine Verbindung gewonnen. Dieselbe schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 248° korr. unter Braunfärbung und stürmischer Zersetzung; bei schnellem Erhitzen steigt der Schmelzpunkt auf 250°.

II. Darstellung aus Phenylglycincarbonsäure.

19,5 Phenylglycincarbonsäure (Schmelzpunkt 115° u. Z.) wurden in 400 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst und 32 g Brom (4 Atome) mittels Luft unter gleichzeitigem Rühren eingeleitet. Es fand fast vollständige Absorbtion statt, und erst gegen Ende des Versuches entwich etwas unabsorbiertes Brom.

Nach Beendigung der Reaktion wurde in 250 ccm Wasser gegossen, der erhaltene gelbliche Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt 220—222°. Ausbeute 26,5 g = 77% der Theorie.

Die gewonnene rohe Säure wurde nun mit viel Eisessig zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Hierbei blieb der größte Teil der Säure in fast reiner Form (Schmelzpunkt 244°) zurück. Durch Umkristallisieren aus viel absolutem Alkohol gewann ich reine Dibromphenylglycincarbonsäure in schwach gelben, mikroskopischen Nädelchen. Schmelzpunkt 248 bis 250° u. Z.

0,1997 g Subst.: 0,2247 g CO_2; 0,0412 g H_2O.
0,1833 g Subst.: 0,1962 g AgBr.

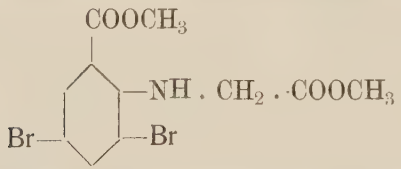
Für $C_9H_7O_4NBr_2$:

Ber.: C 30,60; H 2,01; Br 45,30.

Gef.: C 30,69; H 2,31; Br 45,55.

3.5-Dibromphenylglycincarbonsäure wird ähnlich der Dibromanthranilsäure leicht elektrisch. Sie ist selbst in der Wärme schwer löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid, sehr schwer löslich in Wasser, Aether, Chloroform, unlöslich in Benzol, Toluol und Ligroin. Schwefelsäure löst leicht in der Wärme, auf Zusatz von Wasser fällt die Säure in Nadeln wieder aus.

Dibromphenylglycincarbonsäuredimethylester.



6 g Dibromphenylglycincarbonsäure wurden mit 15 ccm Methylalkohol und 1 ccm Schwefelsäure während $3^1/_2$ Std. zum Sieden erhitzt. Nach $^1/_4$ stündigem Kochen war bereits alles in Lösung gegangen.

Nun wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht und der gewonnene Ester auf Thon getrocknet. Schmelzpunkt 80—82°, Ausbeute 6,1 g, d. i. 94,3% der Theorie.

Aus der Soda-alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern 0,4 g eines teilweise bei 145—150° schmelzenden Körpers, wahrscheinlich ein Monomethylester der Dibromphenylglycincarbonsäure.

Der Dimethylester ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und kristallisiert aus der methylalkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in weißen mikroskopischen Nadeln, die bei 88° korr. schmelzen.

0,1833 g Subst.: 0,2332 g CO_2; 0,0523 g H_2O.

Für $C_{11}H_{11}O_4NBr_2$:

Ber.: C 34,65; H 2,91.

Gef.: C 34,89; H 3,21.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dibromphenylglycincarbonsäure.

Hierbei bildeten sich keine Indoxylderivate, sondern es trat Aufspaltung zur 3.5-Dibromanthranilsäure ein. Eine ähnliche Spaltung wurde bereits bei Phenylglycin beobachtet, das beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Anilin und Methylanilin übergeht[22].

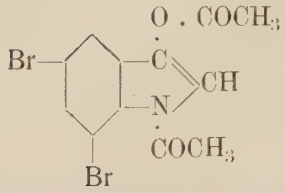
Dibromphenylglycincarbonsäure wurde mit 50 %iger rauchender Schwefelsäure schwach erwärmt und die erhaltene dunkle Lösung auf Eis gegossen, wobei sich ein weißer Niederschlag ausschied. Beim Versetzen mit überschüssigem Alkali und Erwärmen zeigte sich keine Spur einer Blaufärbung, ein Beweis, daß sich kein Indoxylderivat gebildet hatte.

Der weiße Niederschlag (Schmelzpunkt 225°) wurde in Ammoniak gelöst und mit Salmiak ausgesalzen. Die erhaltene schneeweiße Säure zeigte mit 3.5-Dibromanthranilsäure gemischt denselben Schmelzpunkt. Außerdem gab sie beim Diazotieren und nachfolgendem Kochen mit Alkohol bei 220° schmelzende 3.5-Dibrombenzoesäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure mäßig erwärmt, blieb die Dibromphenylglycincarbonsäure zum größten Teil unverändert. Erhitzt man jedoch bis zur Braunfärbung der Lösung, so findet auch hier vollständige Aufspaltung statt.

---

22. Müller, Diss. Halle 1905.

Dibromdiacetindoxyl.



Diese Verbindung erhält man aus Dibromphenylglycincarbonsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Kaliumacetat.

Versuch 1.

6 g Dibromphenylglycincarbonsäure wurden mit 6 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Die Masse färbte sich beim beginnenden Sieden dunkelrotbraun unter gleichzeitiger starker Kohlensäure-Entwicklung. (Nachweis mit Barytwasser). Nach 5 Minuten wurde erkalten gelassen; hierbei erstarrte der Kolbeninhalt zu einer orangebraunen Masse. Durch Zusatz von 40 ccm Wasser wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid verseift, der braune, kristallinische Rückstand noch warm (ca. 40°) filtriert und aut Ton getrocknet. Schmelzpunkt 110—120°, Ausbeute 4,4 g = 69,1 % der Theorie.

Das verharzte Rohprodukt wurde in siedendem Eisessig gelöst und auskristallisieren gelassen. Hierauf wurde von der tiefbraunen Mutterlauge filtriert und mit Eisessig gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Das Dibromdiacetindoxyl blieb in fast reiner Form zurück (Schmelzpunkt 149—150°).

Beim Kristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in dicken, farblosen Nadeln, die sich an der Luft schwach grünlich färben und bei 151° korr. schmelzen.

0,1795 g Subst.: 0,2531 g CO_2; 0,0430 g H_2O.

Für $C_{12}H_9O_3NBr_2$:

Ber.: C 38,40; H 2,42.

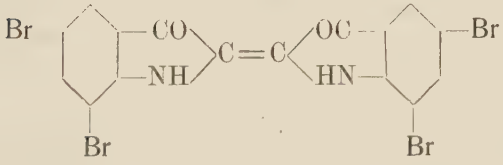
Gef.: C 38,45; H 2,68.

Bei einem zweiten analogen Versuche erhitzte ich bis zum Nachlassen der Gasentwicklung (ca. 8 Min.) zum Sieden und erhielt so aus 20 g Dibromphenylglycincarbonsäure 14,8 g = 69,8 % der Theorie an Rohprodukt (Schmelzpunkt 120—130 °).

Längeres Kochen verbessert die Ausbeute nicht, da weitgehende Verharzung eintritt.

Diacetdibromindoxyl ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroin, vollkommen unlöslich in Wasser. Schwefelsäure gibt beim Erwärmen eine dunkelgrüne Lösung, die an der Luft langsam blauviolett wird. Setzt man vorher Eisenchlorid zu und erwärmt dann mit Schwefelsäure, so erhält man beim Verdünnen mit Wasser sofort blauen Tetrabromindigo, während nachträglicher Zusatz von Eisenchlorid keine Farbenänderung des grünen Niederschlages hervorruft.

Tetrabromindigo.



I. Aus Diacetdibromindoxyl.

Diacetdibromindoxyl wird beim Erwärmen mit Alkali zu Dibromindoxyl verseift, das dann beim Einleiten von Luft in die alkalische Lösung Tetrabromindigo gibt. Beim Kochen des Diacetdibromindoxyls mit Natriumkarbonatlösung findet

so gut wie keine Verseifung statt. Es tritt nur schwache Blaufärbung ein. Konzentrierte Kalilauge wirkt in der Kälte nicht ein, erst beim Erwärmen findet Abspaltung der Essigsäurereste statt.

1 g Diacetdibromindoxyl wurde mit 5 ccm 25 %iger Kalilauge einige Minuten zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine braunrote Lösung in die nach dem Verdünnen mit 200 ccm Wasser Luft eingeleitet wurde, wobei der Tetrabromindigo in blauen Flocken ausfiel. Nun wurde am Wasserbade erwärmt, auf Hartfilter filtriert und mit Wasser, Salzsäure und heißem Alkohol gewaschen. Ausbeute 0,55 g = 71,4 Prozent der Theorie.

II. Aus Dibromphenylglycincarbonsäure.

7 g der Säure wurden mit 7 g geschmolzenem Kaliumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid während $^3/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt und hierauf das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 100° abdestilliert.

Der braune, harzige Rückstand wurde mit Wasser und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und dann nochmals mit Wasser nachgewaschen. Nun wurden 65 ccm Alkohol zugesetzt, zum Sieden erhitzt, mit 15 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm 17 %iger Natronlauge noch weitere 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Schließlich wurde mit viel Wasser verdünnt und Luft eingeleitet. Der Tetrabromindigo fiel zunächst in grünen Flocken aus, die erst nach Zusatz von viel Wasser oder etwas Mineralsäure die normale blauviolette Farbe annahmen. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkali, Salzsäure und heißem Alkohol (hierbei gingen rotviolette Farbstoffe in Lösung) blieben 3,97 g gleich 69,3 % der Theorie an Tetrabromindigo.

Dieser wurde zweimal aus viel siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Er löste sich darin mit stahlblauer Farbe

und kristallisierte beim Erkalten in schönen kupferglänzenden Nadeln aus, die filtriert und mit Alkohol gewaschen wurden.

0,2068 g Subst.: 0,2680 g AgBr.

Für $C_{16}H_6O_2N_2Br_4$:

Ber.: Br 55,33.

Gef.: Br 55,15.

Der kristallisierte Tetrabromindigo ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Aether, etwas löslich in heißem Eisessig, Ligroin und Paraffin. Benzol, Toluol, Xylol lösen in der Hitze der Reihe nach leichter mit violettblauer Farbe.

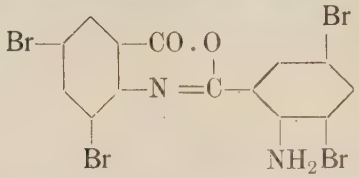
Bemerkenswert ist der Uebergang der blauen Farbe des frisch gefällten (fein verteilten) Tetrabromindigos in Grün, bei Zusatz von überschüssiger Kalilauge. Beim Verdünnen mit viel Wasser oder bei Zusatz von etwas Salzsäure kehrt die blaue Farbe wieder zurück.

Schwefelsäure löst den Tetrabromindigo in der Kälte mit stahlblauer, in der Wärme mit blaugrüner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser fällt er in rein violetten Flocken wieder aus, während die überstehende Lösung vollkommen farblos wird.

Beim Erhitzen des Tetrabromindigos mit 50 %iger rauchender Schwefelsäure bis zum Absieden des Schwefeltrioxyds und beim Aufgießen der Lösung auf Eis wurden blaugrüne bis smaragdgrüne feinste Suspensionen erhalten. Alkali läßt die Farbe derselben in reines Grün übergehen, und bei Zusatz von etwas Salzsäure wurde schließlich wieder blauer Tetrabromindigo gewonnen. Durch viel Schwefelsäure ging die Farbe der Suspension wieder in Smaragdgrün zurück. Sämtliche Filtrate, auch die alkalischen, waren absolut farblos, ein Beweis, daß sich keine Sulfosäuren gebildet hatten.

Experimenteller Teil II.

Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure-o-anhydrid.



Wie in der Einleitung auseinandergesetzt, bildet sich diese gelbe Verbindung in geringer Menge bei der Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf eine Soda-alkalische Lösung von Dibromanthranilsäure. Eine rationellere Methode zur Darstellung dieses Anhydrids beruht in der Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf Dibromanthranilsäure bei Gegenwart von Pyridin.

Versuch 1.

6,5 g Dibromanthranilsäure wurden in 20 ccm Wasser und 6,5 g Kaliumkarbonat gelöst, erwärmt und 2,8 g p-Toluolsulfochlorid unter Umschütteln eingetragen. Schließlich wurde kurze Zeit zum Sieden erhitzt und filtriert. Es blieben 0,15 g des intensiv gelben Anhydrids zurück, während das Filtrat beim Ansäuern 6,5 g einer schwach gelb gefärbten Säure (Schmelzpunkt 220—230°) gab.

Diese bestand zum größten Teil aus unveränderter Dibromanthranilsäure neben geringen Mengen von Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure. Sie wurde mit Schwefelsäure am Wasserbade erwärmt und die erhaltene Lösung

nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Hierbei fiel ein gelb gefärbtes Gemisch von Dibromanthranilsäure und Anhydrid. Dieses wurde mit Soda-Lösung erwärmt, wobei die Dibromanthranilsäure in Lösung ging, während das gelbe Anhydrid zurückblieb.

Versuch 2.

Bei diesem Versuche verwandte ich einen großen Ueberschuß an p-Toluolsulfochlorid und gewann dadurch das Anhydrid in erheblicher Ausbeute.

12 g Dibromanthranilsäure wurden in 50 ccm Wasser und 17 g Kaliumkarbonat gelöst und 15 g p-Toluolsulfochlorid bei mäßiger Wärme eingetragen. Das in gelben Flocken ausgeschiedene Anhydrid wurde abgesaugt und mit viel heißer Kaliumkarbonatlösung gewaschen. Schmelzpunkt 295°. Ausbeute 5,9 g = 56 % der Theorie.

Aus dem Filtrat erhielt ich beim Fällen mit Salzsäure 5 g Säure, aus der wie bei Versuch I weitere Mengen gelben Anhydrids gewonnen wurden.

Durch Umkristallisieren aus Pyridin und Xylol wurde die reine Verbindung in gelben, bei 342,5° korr. schmelzenden Nadeln erhalten.

0,1912 g Subst.: 0,2125 g CO_2; 0,0227 g H_2O.

Für $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$:

Ber.: C 30,33; H 1,09.

Gef.: C 30,31; H 1,33.

Versuch 3.

Endlich versuchte ich die Umsetzung in ätz-alkalischer Lösung mit überschüssigem Sulfochlorid um eine bessere Ausbeute zu erzielen.

2 g Dibromanthranilsäure wurden in 10 ccm 7 %iger Kalilauge gelöst und 6 g p-Toluolsulfochlorid abwechselnd mit 25 %iger Kalilauge eingetragen. Es bildete sich jedoch

keine Spur des gelben Anhydrids und aus dem Filtrat konnte die Dibromanthranilsäure wieder gewonnen werden.

Umsetzung in Pyridinlösung.

Bedeutend besser verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Pyridin. Man erhält hierbei das Anhydrid in guter Ausbeute und nahezu reiner Form.

Versuch 1.

3 g Dibromanthranilsäure wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und 1,85 g (1 Mol.) p-Toluolsulfochlorid eingetragen. Unter starker Erwärmung fand sofort Gelbfärbung statt und nach einigen Minuten erstarrte die Mischung zu einer gelben Kristallmasse. Dieselbe wurde eine $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, abgesaugt und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Schmelzpunkt 330°. Ausbeute 2 g = 71,2 Prozent der Theorie an gelbem Anhydrid.

Versuch 2.

29,5 g Dibromanthranilsäure wurden in 50 ccm Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 25 g p-Toluolsulfochlorid in 25 ccm Pyridin versetzt, $^1/_2$ Stunde am Wasserbad erwärmt, filtriert und mit Alkohol gewaschen. Es blieben 21,7 g des gelben Anhydrids zurück, was einer Ausbeute von 78,3 % der Theorie entspricht.

Umsetzung in Diäthylanilinlösung.

Mit gleichem Erfolge kann man an Stelle des Pyridins auch Diäthylanilin verwenden, wie nachfolgender Versuch zeigt.

3 g Dibromanthranilsäure wurden mit 5 ccm Diäthylanilin versetzt, 1,9 g p-Toluolsulfochlorid eingetragen und

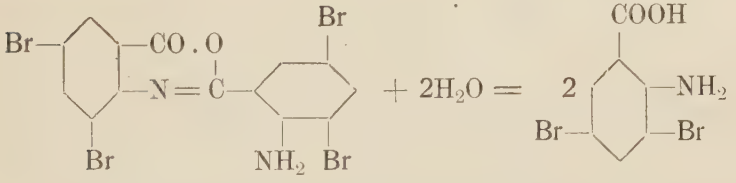
2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Es schied sich das gelbe Anhydrid in Nadeln aus, die abfiltriert und mit heißem Alkohol gewaschen wurden.

Ausbeute: 2 g = 71,2 % der Theorie.

Das gelbe Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure-o-anhydrid ist löslich in heißem Pyridin und Xylol, schwerer in heißem Benzol; sehr schwer in Essigsäureanhydrid, in Chloroform fast, in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin vollkommen unlöslich.

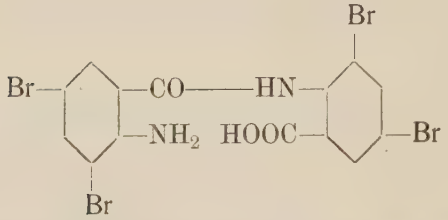
Schwefelsäure verwandelt schon in der Kälte in ein weißes Salz, das sich in der überschüssigen Säure auflöst. Aus dieser Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändertes gelbes Anhydrid.

Erwärmt man die schwefelsaure Lösung stark, so fällt bei Zusatz von Wasser nicht mehr gelbes Anhydrid, sondern weiße Dibromanthranilsäure. Dieselbe wurde durch ihren Schmelzpunkt und Ueberführung in 3.5-Dibrombenzoesäure charakterisiert:



Während Anthranoyl-anthranilsäure-o-anhydrid, wie Schroeter zeigte, beim Erwärmen mit Benzolsulfochlorid farbloses Benzolsulfonanthranoyl-anthranilsäure-o-anhydrid gibt, wurde das Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure-o-anhydrid selbst beim Kochen mit p-Toluolsulfochlorid nicht verändert, was wohl auf die verminderte Basizität der Aminogruppe zurückzuführen ist. Es löste sich beim Erwärmen im Sulfochlorid leicht auf und kristallisierte beim Abkühlen wieder aus.

Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure.



Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird das gelbe Anhydrid unter Entfärbung langsam gelöst und geht in obige Säure über. Bei der Aufspaltung mit alkoholischem Kali oder Natriummethylatlösung bildet sich neben dem Salz auch der Methylester der Säure.

Versuch 1.

5 g Anhydrid wurden mit einer Lösung von 0,4 g Natrium (2 Mol.) in 30 ccm Methylalkohol am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Anhydrid ging hierbei langsam unter Entfärbung in Lösung.

Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert und die etwas gelb gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt. Hierbei kristallisierten 2,6 g Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure-methylester in langen farblosen Nadeln aus.

Aus dem Filtrat fielen beim Ansäuern mit Salzsäure 2,55 g gelbgefärbter Säure aus.

Der Methylester wurde in wenig heißem Benzol gelöst und mit viel Alkohol versetzt. Beim Erkalten kristallisierte er in farblosen Nadeln, die bei 208° korr. unter Gasentwicklung und Abscheidung des hochschmelzenden gelben Anhydrids schmelzen.

0,1898 g Subst.: 0,2435 g AgBr.

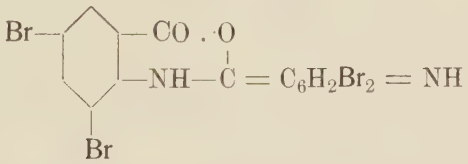
$C_{15}H_{10}O_3N_2Br_4$:

Ber.: Br 54,57.

Gef.: Br 54,59.

Beim Kochen mit wässerigalkoholischem Alkali wird der Ester langsam verseift. Er ist löslich in Eisessig und Benzol, schwer in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Aether. Essigsäureanhydrid löst beim Erwärmen unter schwacher Gelbfärbung, beim Erkalten kristallisiert der Ester wieder in farblosen Nadeln aus.

Die aus dem Filtrat des Esters gewonnene Dibrom-anthranoyl-dibromanthranilsäure enthielt merkwürdigerweise beträchtliche Mengen gelben Anhydrids. Beim Lösen der Säure in Alkohol blieb letzteres zurück. Das gelbe Anhydrid scheint sich demnach zum Teil unverändert im alkoholischen Kali gelöst zu haben, worauf bereits die schwachgelbe Farbe der Lösung hindeutete. Es ist anzunehmen, daß entweder die Aminogruppe des Anhydrids oder die Iminogruppe der bereits von Schroeter als wahrscheinlich hingestellten chinoiden Form:



infolge der vorhandenen sauren Radikale zur Salzbildung befähigt sind.

Die Säure wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig in farblosen Nadeln gewonnen. Dieselben färben sich beim Erhitzen gelb und gehen bei 260—265° unter Sintern in das hochschmelzende Anhydrid über (Schmelzpunkt 338°).

0,1932 g Subst.: 0,2550 AgBr.

Für $C_{14}H_8O_3N_2Br_4$:

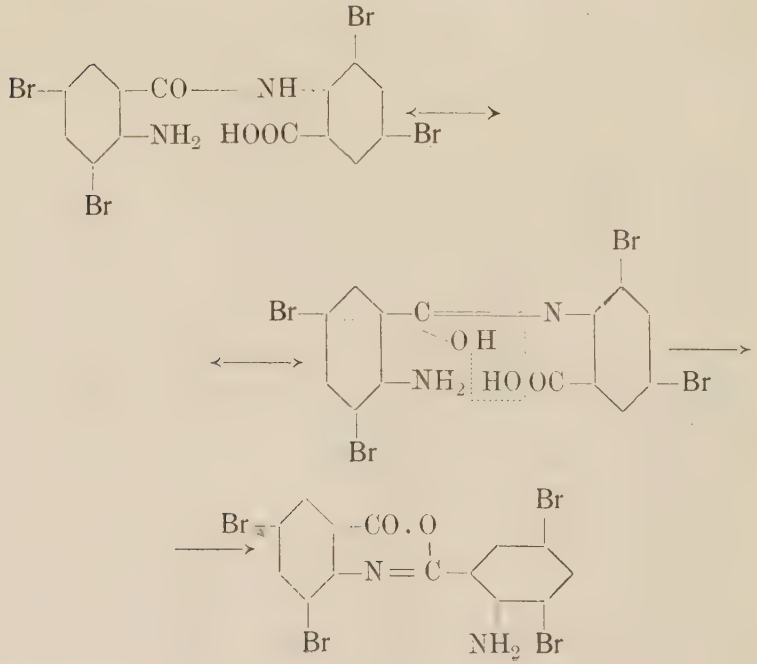
Ber.: Br 55,92.

Gef.: Br 56,17.

Die Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure ist löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton,

sehr schwer in Xylol, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether. Schwefelsäure löst die Säure unter gleichzeitiger Kondensation zum gelben Anhydrid, das beim Verdünnen mit Wasser ausfällt.

Essigsäureanhydrid löst beim Erwärmen zunächst unter Gelbfärbung, dann erfolgt plötzlich kristallinische Ausscheidung des Anhydrids (Schmelzp. 338°). Hierin unterscheidet sich also die freie Säure von ihrem Ester, der selbst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht kondensiert wird. Ebenso erfolgt die Kondensation beim Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid. Beim Zersetzen des Ueberschusses an Thionylchlorid mit Wasser bleibt das gelbe Anhydrid zurück. Bei dieser Kondensation erfolgt zunächst Umlagerung der Säure in die Enol-Form und hierauf Wasserabspaltung unter Bildung des Anhydrids:



Natriumkarbonat löst die Säure selbst beim Kochen nur schwer und langsam. Dieses Verhalten ist auf die Schwerlöslichkeit des Na-Salzes zurückzuführen, das schon in der Wärme auskristallisiert. In verdünnter Natronlauge ist die Säure beim Erwärmen ziemlich leicht löslich. Bei Gegenwart von etwas Alkohol löst auch schon Soda leicht.

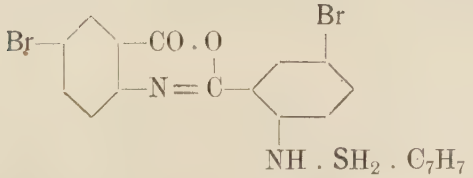
Das in Prismen kristallisierende Natronsalz ist in Wasser schwer, in Alkohol aber selbst in der Kälte leicht löslich.

Versuch 2.

Bei diesem Versuche erfolgte die Aufspaltung des gelben Anhydrids mit alkoholisch-wässerigem Alkali. Auch hier bildete sich, wenn auch in geringer Menge der Ester, ein Beweis für seine schwere Verseifbarkeit.

2 g gelbes Anhydrid wurden mit 10 ccm Methylalkohol, 5 ccm Wasser und 2 ccm 50%iger Kalilauge versetzt und am Wasserbade erhitzt. Schon nach wenigen Minuten war alles gelöst. Aus der diesmal nahezu farblosen Lösung fiel auf Zusatz von Wasser etwas Ester aus. Daher setzte ich weitere 2 ccm Kalilauge zu und erhitzte zum Sieden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Verdünnen mit Wasser fiel noch immer etwas Ester aus, von dem abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schieden sich beim Ansäuern 2,1 g der schwach gelb gefärbten Säure aus.

p-Toluolsulfonbromanthranoyl-bromanthranilsäure-o-anhydrid.



Aus 5-Bromanthranilsäure erhielt ich mit p-Toluolsulfo-

chlorid in Pyridinlösung ein dem aus der Dibromanthranilsäure gewonnenen analoges Anhydrid unter gleichzeitigem Eintritt eines Sulforestes. Dasselbe war aber nur mehr schwach gelb gefärbt.

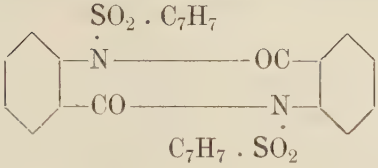
4 g Bromanthranilsäure wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 5,33 g ($1^1/_2$ Mol.) p-Toluolsulfosäurechlorid versetzt. Die Lösung erwärmte sich sehr stark und erstarrte dann zu einer gelben Kristallmasse. Nach einstündigem Erwärmen am Wasserbade wurde abgesaugt und zuerst mit Pyridin, dann mit Alkohol gewaschen. Es blieben 2,4 g der Substanz in gelben Nadeln zurück. Schmelzpunkt 218—237 °.

Aus dem Filtrat kristallisierte noch eine höher (255 bis 260 °) schmelzende Substanz, die wegen ihrer geringen Ausbeute nicht näher untersucht wurde. Das Rohprodukt wurde in heißem Toluol gelöst und mit viel Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit kristallisierte die reine Verbindung in schwach gelben, bei 237,5 ° korr. schmelzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol, oder Eisessig nicht mehr stieg.

0,2043 g Subst.: 0,1403 g AgBr.
0,2067 g Subst.: 0,0836 g $BaSO_4$.
Für $C_{21}H_{14}O_4N_2SBr_2$:
Ber.: S 5,83; Br 29,07.
Gef.: S 5,55; Br 29,19.

Die Verbindung ist leicht löslich in Toluol und Chloroform und kristallisiert aus diesen Lösungen auf Zusatz von Alkohol in Nadeln aus. Eisessig löst in der Wärme ziemlich leicht, Benzol schwerer, Aceton sehr schwer. In Wasser, Alkohol, Aether und Ligroin ist die Verbindung unlöslich.

Di-p-Toluolsulfondianthranilid.



Vorstehende Verbindung stellte ich durch Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf eine Pyridinlösung von p-Toluolsulfanthranilsäure dar. Bei Anwendung eines Ueberschusses an Sulfochlorid gewann ich sie in nahezu theoretischer Ausbeute.

5 g p-Toluolsulfanthranilsäure wurden in 8 ccm Pyridin gelöst und 4,8 g ($1^1/_2$ Mol.) p-Toluolsulfochlorid zugesetzt. Die Lösung erwärmte sich stark und erstarrte schließlich zu einer weißen Kristallmasse. Dieselbe wurde eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Alkohol und Wasser vollständig ausgefällt. Dasselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol, Wasser, heißer Sodalösung, Salzsäure und schließlich nochmals mit Alkohol gewaschen. Schmelzpunkt 247°. Ausbeute 4,55 g = 97 % der Theorie.

Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sich das Di-p-Toluolsulfondianthranilid fast vollständig kristallinisch ausschied. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Pyridin und Alkohol oder aus Essigsäureanhydrid wurde die Verbindung in weißen bei 250—251° korr. schmelzenden[23] Nadeln gewonnen.

Die aus Chloroform und Alkohol gewonnene Verbindung wurde nur schwer gewichtskonstant und gab um 2 % zu

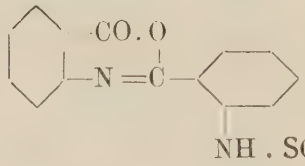
---

23. Nach Beendigung meiner Arbeit erschien eine Abhandlung von Schroeter und Eisleb. A. 367; 101 (1909), in der diese Verbindung bereits beschrieben wurde. Die Verfasser erhielten dieselbe durch Lösen von p-Toluolsulfanthranilsäurechlorid in Pyridin und fanden als Schmelzpunkt 240°.

niedrige Schwefelwerte. Dies Verhalten ist wohl auf die von Schroeter beobachtete Fähigkeit der Dianthranilide, mit Chloroform kristallisierte Verbindungen einzugehen, zurückzuführen. Schließlich kristallisierte ich die Verbindung aus Phenol und Eisessig und gewann dadurch Material zu einer annähernd richtigen Schwefelbestimmung.

0,1935 g Subst.: 0,4306 g CO_2; 0,0770 g H_2O.
0,2094 g Subst.: 0,1735 g $BaSO_4$.
Für $C_{28}H_{22}O_6N_2S_2$:
Ber.: C 61,48; H 4,06; S 11,73.
Gef.: C 60,69; H 4,45; S 11,38.

p-Toluolsulfonanthranoyl-anthranilsäure-o-anhydrid.



Diese Verbindung, welche der aus Bromanthranilsäure erhaltenen analog zusammengesetzt ist, erhielt ich bei Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid und Pyridin auf Anthranilsäure. Neben derselben bildete sich aber auch Di-p-Toluolsulfondianthranilid. Beide Verbindungen erhielt ich in verhältnismäßig geringer Ausbeute, da sich als Hauptprodukt p-Toluolsulfanthranilsäure gebildet hatte. Das Dianthranilid entstand demnach erst sekundär aus der gebildeten Toluolsulfanthranilsäure.

3 g Anthranilsäure wurden in 7 ccm Pyridin gelöst, 5 g Toluolsulfochlorid (etwas mehr als 1 Mol.) eingetragen und eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte ein farbloses Produkt, das abgesaugt und zuerst mit etwas Pyridin, dann mit Alkohol gewaschen wurde. Schmelzpunkt 217—219°. Ausbeute 1,35 g.

Aus dem Filtrat kristallisierte nach einigem Stehen ein zweites Produkt, das abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Schmelzpunkt 241°. Durch Umkristallisieren desselben aus Chloroform und Alkohol erhielt ich reines, bei 251° schmelzendes Di-p-Toluolsulfondianthranilid.

Das letzte Filtrat wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei ein amorphes braunes Produkt ausfiel, das durch längeres Erwärmen am Wasserbade kristallinisch wurde. Dasselbe (2,2 g) wurde mit Sodalösung erwärmt, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die aus dem Filtrat gewonnene Säure wurde wieder mit p-Toluolsulfochlorid und Pyridin behandelt. Hierbei bildete sich Di-p-Toluolsulfondianthranilid, das nach dem Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Damit war erwiesen, daß in der zuletzt gewonnenen Säure p-Toluolsulfanthranilsäure vorlag.

Das zuerst erhaltene Produkt wurde aus Eisessig umkristallisiert und in nahezu farblosen bei 221—221,5° korr. schmelzenden Nadeln gewonnen.

0,1871 g Subst.: 0,4403 g CO_2; 0,0804 g H_2O.
0,1808 g Subst.: 0,4258 g CO_2; 0,0715 g H_2O.
0,2239 g Subst.: 0,1292 g $BaSO_4$.

Für $C_{21}H_{16}O_4N_2S$:
Ber.: C 64,25; H 4,11; S 8,17.
Gef.: C 64,18; H 4,81; S 7,92.
Gef.: C 64,23; H 4,42.

Dieser Körper ist daher den Analysen und dem weiteren Verhalten nach als p-Toluolsulfanthranoyl-anthranilsäure-o-anhydrid aufzufassen.

Dasselbe ist in der Wärme löslich in Eisessig, Chloroform, und Schwefelsäure, schwer löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin.

Anhang.

Nach Alt[24] gibt Acetanthranilsäure beim Bromieren in wässeriger oder Eisessiglösung glatt 5-Bromacetanthranilsäure. Alt bemerkt zwar, daß er einmal abweichende Resultate erhielt, gibt aber nicht an, welcher Art diese waren. Ich erhielt hingegen beim Bromieren der Acetanthranilsäure in Eisessiglösung orangerot gefärbte Körper, die den Charakter eines Bromadditionsproduktes[25] zeigten. Möglicherweise handelt es sich aber auch um ein N-Bromid[26] der Acetanthranilsäure.

Durch Bromieren letzterer in wässeriger Suspension kam ich jedoch in guter Ausbeute zu 5-Bromacetanthranilsäure.

Versuch 1.

20 g Acetanthranilsäure wurden mit 100 g Eisessig versetzt und eine Lösung von 18 g Brom (2 Atome) in 20 ccm Eisessig langsam eingegossen. Es bildete sich ein orangeroter Niederschlag, während ein Teil des Broms in Lösung blieb. Auch durch Erwärmen am Wasserbade erfolgte anscheinend keine weitere Absorbtion des Broms.

Ein Teil der heißen Eisessiglösung wurde mit etwas Wasser versetzt. Hierbei fand sofortige Entfärbung statt

24. B. 22, 1643 (1889).
25. B. 42, 2275 (1909).
26. B. 32, 3573, 3635 (1899); B. 33, 3057 (1900).

und auf weiteren Zusatz von Wasser fiel ein bei 185—197° schmelzendes Produkt aus.

Die Hauptmenge des orangeroten Niederschlages wurde nach dem Erkalten filtriert und zuerst mit Eisessig, dann mit viel Wasser gewaschen. Der zurückgebliebene orangerote Körper riecht stark nach Brom und entfärbte sich nach mehrtägigem Stehen unter Uebergang in ein weißes, bei 160—170° schmelzendes Produkt.

Beim Erwärmen mit Wasser ballt sich der orangerote Körper zunächst zusammen, wird einen Moment ölig und entfärbt sich dann vollständig unter Abscheidung eines schneeweißen Produktes. Dasselbe schmilzt bei 165—170° und ist jedenfalls ein Gemisch unveränderter und bromierter Acetanthranilsäure.

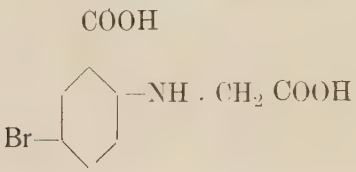
Dieses Verhalten macht es höchst wahrscheinlich, daß hier ein Bromadditionsprodukt vorliegt, das durch Einwirkung von Wasser in kernbromierte Säure übergeht. Die abweichenden Beobachtungen Alts wären dann durch einen Wassergehalt des verwendeten Eisessigs oder längeres Stehen des Bromierungsgemisches zu erklären.

Versuch 2.

10 g Acetanthranilsäure wurden fein zerrieben, in 50 ccm Wasser suspendiert und eine berechnete Menge von Bromwasser unter Schütteln eingetragen. Letztere hatte ich mir durch Lösen von 9 g Brom in 40 ccm Eisessig und Verdünnen mit 250 ccm Wasser dargestellt. Das Bromwasser wurde schnell entfärbt und nach dem Absaugen erhielt ich nahezu reine 5-Bromacetanthranilsäure (Schmelzpunkt 216 bis 220°). Dieselbe wurde durch einstündiges Kochen mit Alkohol und starker Salzsäure verseift, wobei sich 6,2 g Bromanthranilsäure in weißen Nadeln ausschieden. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden weitere 3,15 g dieser Säure (Schmelzpunkt 219°) gewonnen, so daß die Gesamtausbeute

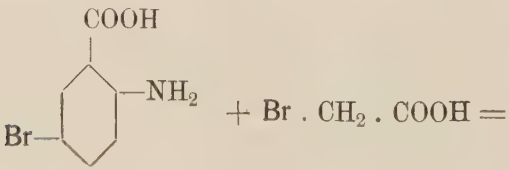
10,35 d. i. 86,2 % der Theorie an Bromanthranilsäure betrug. Der Schmelzpunkt der reinen 5-Bromanthranilsäure wurde übereinstimmend mit Bogert und Hand[27] bei 219 bis 220° korr. gefunden.

5-Bromphenylglycincarbonsäure.

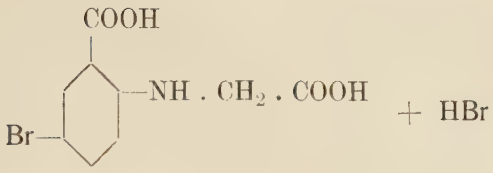


Im Gegensatz zur Dibromanthranilsäure kondensiert sich die 5-Bromanthranilsäure leicht mit Bromessigsäure zur entsprechenden Phenylglycincarbonsäure. Durch Bromieren von Phenylglycincarbonsäure in Eisessig ist von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik[28] bereits eine Bromphenylglycincarbonsäure dargestellt worden, deren Schmelzpunkt (228°) jedoch tiefer liegt als der obiger 5-Bromphenylglycincarbonsäure.

4 g Bromanthranilsäure wurden in 20 ccm Wasser und 4,5 g Kaliumkarbonat gelöst, mit 2,7 g Bromessigsäure versetzt und am Wasserbad erwärmt. Es fand lebhafte CO_2-Entwicklung statt:



27. Journ. Am. Chem. Soc. 27, 1476 (1905).
28. D. R. P. 148 615.



nach deren Beendigung noch $^3/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt wurde. Hiernach wurde mit Salzsäure versetzt, wobei 4,5 g einer schön kristallisierten Substanz ausfielen. Dieselbe erwies sich als das saure Salz der Bromphenylglycincarbonsäure und wurde daher mit überschüssiger Salzsäure schwach erwärmt. Es blieben 2,6 g bei 234° schmelzender Säure zurück.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde die Säure in schwach gelblichen bei 235° korr. unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzenden Nadeln gewonnen.

0,2040 g Subst.: 0,1406 g AgBr.

$C_9H_8O_4NBr$:

Ber.: Br 29,18.

Gef.: Br 29,33.

Die 5-Bromphenylglycincarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Sie kann nach der für Dibromphenylglycincarbonsäure angegebenen Methode in Dibromindigo übergeführt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum Juni 1908 bis Juli 1909 im Chemisch-Technischen Laboratorium der Königlich Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Vorsteher des genannten Instituts, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Otto N. Witt für sein freundliches Interesse an der Arbeit bestens zu danken.

Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Prof. Dr. F. Ullmann für die Ueberlassung des Themas und die unentwegte Unterstützung bei der Ausführung desselben verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Eduard Kopetschni, bin österreichischer Staatsangehöriger, evangelischer Konfession und wurde am 14. Juli 1888 in Mödling bei Wien als Sohn des Kaufmanns Vinzenz Kopetschni und seiner Gattin Ida, geb. Schäfer, geboren. Im Jahre 1898 besuchte ich die k. k. Staatsrealschule des I. Bezirkes in Wien, ab September 1899 die k. k. Oberrealschule in Graz, wo ich 1905 die Reifeprüfung bestand. Oktober 1905 wurde ich als Studierender der Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz immatrikuliert. Oktober 1906 setzte ich meine Studien an der Kgl. Technischen Hochschule in Charlottenburg fort und Oktober 1907 wurde ich an der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert. Die Promotionsprüfung fand am 3. März 1910 statt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Graz: Emich, Andreasch, Reinitzer, Wittenbauer, Rumpf.

In Berlin: Erdmann, Liebermann, Witt, Miethe, v. Knorre, Kurlbaum, Traube, Grunmach, Wedding, Hirschwald, van 't Hoff, Nernst, Wichelhaus, Ullmann, Großmann, Dessoir, Cassirer, Sachs, Byk.

Ihnen allen bin ich zu größtem Danke verpflichtet.